

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003256

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C04B 24/32
C04B 28/04
C08F 2/10
C08F 2/38
C08F 4/34
C08F220/06
C08F220/28
C08F220/34
C08F220/56
C08F220/58
// (C04B 28/04
C04B 24:26
C04B 24:32
C04B 18:08
C04B 18:14
C04B 14:10
C04B 14:28
C04B 22:14)
C04B103:00

(21)Application number : 2001-082576

(71)Applicant : SIKA AG

(22)Date of filing : 22.03.2001

(72)Inventor : WIDMER JUERG
SULSER UELI
VELTEN ULF
SCHOBER IRENE
BUERGE THEODOR A

(30)Priority

Priority number : 2000 00105911 Priority date : 22.03.2000 Priority country : EP

(54) CEMENT-DISPERSING POLYMER FOR HIGH FLOW, HIGH-STRENGTH AND SELF-COMPACTING CONCRETE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multipurpose cement-dispersing, shrinkage-compensating and corrosion-resistant polymer and a admixture including the above polymer, which improve the processability and early strength development of fresh concrete.

SOLUTION: The polymer is an acrylic polymer modified with ester and amide groups, which can be obtained by copolymerizing (1) acrylic acid or methacrylic acid, (2) acrylic or methacrylic methoxypolyalkyleneglycolester monomer with 2-300 mols of oxyalkylene group having 2-3 carbon atoms, (3) the acrylic or methacrylmethoxypolyalkyleneglycolamide monomer with 2-300 moles of oxyalkylene group each having 2-3 carbon atoms if necessary, (4) an acrylic or methacrylic ester of tertiary alkanolamine, and (5) the primary or secondary aliphatic or alicyclic or aromatic amine if necessary.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3256

(P2002-3256A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	E 4 G 0 1 2
	24/32	24/32	Z 4 J 0 1 1
	28/04	28/04	Z 4 J 0 1 5
C 0 8 F 2/10		C 0 8 F 2/10	4 J 1 0 0
審査請求 有 請求項の数21 O L 外国語出願 (全 52 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-82576 (P2001-82576)
(22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)
(31) 優先権主張番号 0 0 1 0 5 9 1 1. 2
(32) 優先日 平成12年3月22日 (2000.3.22)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 591147579
ジカ アクチェンゲゼルシャフト, フォー
マルス カスパー ピンクラー ウント
コンパニー
スイス国, 8048 チューリヒ, チューフェ
ンピース 16-22
(72) 発明者 ユルク ビトマー
スイス国, ツェーハー-8049 チューリッ
ヒ, ピンツェルハルデ 34
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高流動性で、高強度でかつ自己緊結性コンクリートのためのセメント分散性ポリマー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多目的のセメント分散性、収縮補償性及び耐腐食性のポリマー、及び、前記ポリマーを含む混和剤は記載され、それらは生コンクリートの加工性及び早期強度発現を改良する。

【解決手段】 前記ポリマーは、エステルー及びアミド基で変性されたアクリルポリマーであり、(1) アクリル酸もしくはメタクリル酸と、(2) 各々2～3の炭素原子を有するオキシアルキレン基を2～300モル有するアクリルもしくはメタクリルメトキシポリアルキレングリコールエステルモノマーと、(3) 場合により、各々2～3個の炭素原子を有するオキシアルキレン基を2～300モル有するアクリルもしくはメタクリルメトキシポリアルキレングリコールアミドモノマーと、(4) 第三級アルカノールアミンのアクリルもしくはメタクリルエステルと、(5) 場合により、第一級もしくは第二級脂肪族、脂環式もしくは芳香族アミンと、の共重合により得ることができる。

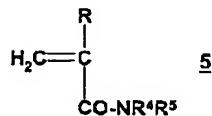
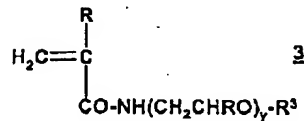
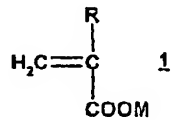
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式1により示される α 、 β -オレフィン系モノカルボン酸又はその塩と、

下記式2により示される第二のアクリルモノマーと、場合により、下記式3により示される第三のアクリルモノマーと、下記式4により示される第四のアクリルモノマーと、場合により、下記式5により示される第五のアクリルモノマーとの共重合により得ることができ、

成分モノマー単位1、2、3、4及び5のモル比は、

$a:b:c:d:e=1:(0.01\sim0.80):$



$(0\sim0.80):(0.001\sim0.3):(0\sim0.5)$ であり、かつ、 $a:(b+c+d+e)=0.1:0.9\sim0.9:0.1$ であり、

aは成分モノマー1のモル濃度範囲であり、

bは成分モノマー2のモル濃度範囲であり、

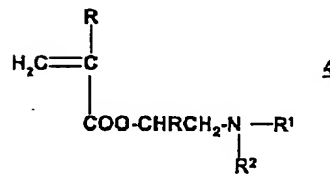
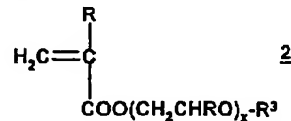
cは成分モノマー3のモル濃度範囲であり、

dは成分モノマー4のモル濃度範囲であり、

eは成分モノマー5のモル濃度範囲であり、

前記モノマーは以下に示す構造式

【化1】



(式中、各Rは互いに独立に、水素原子又はメチル基であり、

R¹及びR²は互いに独立に、C₁~C₄アルキル基、ヒドロキシエチル(CH₂CH₂OH)基、アセトキシエチル(CH₂CH₂OCOCH₃)基、ヒドロキシイソプロピル(CH₂-CHOH-CH₃)基、アセトキシイソプロピル(CH₂-CHOCOCH₃)基であり、又は、R¹及びR²は、それらに結合した窒素原子と一緒にモルホリン環を形成してもよく、

R³はC₁~C₄アルキル基であり、

R⁴及びR⁵は独立に、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族又は芳香族基であるか、又は、R⁴及びR⁵は、それらに結合した窒素原子と一緒にモルホリンもしくはイミダゾール環系を形成してもよく、

Mは水素、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、アンモニウム又は有機アンモニウム基であり、

x及びyは独立に2~300の整数である)を有する、セメント分散性、硬化促進性及びスチールへの耐腐食性を有する水溶性アクリルコポリマー。

【請求項2】 モノマー1はアクリル酸又はメタクリル酸である、請求項1記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項3】 モノマー2は分子量が350~5000g/モルであるメトキシポリオキシエチレンアクリレー

トである、請求項1又は2記載の変性されたアクリルコポリマー。

【請求項4】 モノマー3は分子量が500~5000g/モルであるメトキシポリオキシアルキレンアクリルアミドである、請求項1~3のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項5】 モノマー4は第三級アルカノールアミンのアルキルエステルである、請求項1~4のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項6】 モノマー4はジメチルアミノエチルアクリレートである、請求項4記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項7】 モノマー5はオキサゾリジンのアクリルアミドである、請求項1~6のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項8】 モノマー5はジシクロヘキシルアミンのアクリルアミドである、請求項1~6のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項9】 数平均分子量が5,000~50,000の範囲にある、請求項1~8のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項10】 モノマー1、2、3、4及び5を、開始剤として水性過酸化水素の存在下に、水溶液中のラジカル共重合によって反応させる、請求項1記載の変性されたアクリルポリマーの製造方法。

【請求項11】 連鎖移動剤として有機チオール化合物を用いる、請求項1記載の方法。

【請求項12】 連鎖移動剤としてチオグリセリンを用いる、請求項1記載の方法。

【請求項13】 請求項10～12のいずれか1項記載の方法により得ることができる、変性されたアクリルポリマー。

【請求項14】 スチールへの耐腐食性を有し、好ましくは収縮抑制性をも有する、セメント分散性で硬化促進性の混和剤であって、請求項1～9及び13のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマーを5～95%の量で含み、そして液体又は粉体の形態である混和剤。

【請求項15】 少なくとも1種の脱泡剤もしくは消泡剤を含む、請求項14記載のセメント混和剤。

【請求項16】 少なくとも1種の空気制御剤を含む、請求項14又は15記載のセメント混和剤。

【請求項17】 モルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダーであって、請求項1～9及び13のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマーをバインダーの0.01～10質量%の量で含み、前記モルタル又はコンクリートは、セメント又はセメントと潜水硬性もしくは不活性微視粉末との混合物からなるバインダーの単位含有分が150～800kg/m³であり、好ましくは250～650kg/m³である、モルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダー。

【請求項18】 前記セメントはポルトランドセメント、ホワイトセメント、高アルミナセメントであり、そして、潜水硬性もしくは不活性微視粉末はフライアッシュ、スラグ、シリカヒューム、バーントオイルシェール、メタカオリン又は炭酸カルシウムである、請求項17記載のモルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダー。

【請求項19】 セメント又はセメント系バインダーの細砕操作の前、その間又はその後に、請求項14～16のいずれか1項記載の混和剤が添加されたものである、請求項17記載のモルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダー。

【請求項20】 バインダーの0.01～10質量%の量で請求項1～9及び13のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマーを含む、微視粉末の水性スラリー。

【請求項21】 前記微視粉末は炭酸カルシウム、せっこう、せっこうをベースとする固形物であることを特徴とする、請求項20記載の微視粉末の水性スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】発明の背景生コンクリートの品質は、混合され、輸送され、緊結化され(compact)そして仕上げられるときの容易さ及び均質性により決定される。それは、また、完全な緊結化を達成するために要求される内

部仕事の量としても規定されうる。

【0002】コンクリートのレオロジー挙動は、そのセメントペーストの可塑性及び粘弾性のようなレオロジー的用語と関連がある。

【0003】モルタル及びコンクリートのようなセメント組成物は、セメントと水との早期水和反応により生じる早期剛化効果により、時間の経過とともにその流動性を失う。この流動性の損失は加工性を低減する。

【0004】加工性は配置の条件によるので、意図した使用によって、コンクリートが要求される加工性を有するかどうか決定されるであろう。

【0005】土木技術構造物、例えば、大きな橋のアンカー、ベッドプレート又はサイドウォール及びボックスカルバート、建設構造物、例えば、高強化構造物、コンクリート充填パイプ構造物又は他の複雑な構造物において使用される、レディーミックスプラントから生じるか、又は、ジョブサイトで混合されるコンクリートは、要求される強度及び耐久性を達成するために完全に緊結化されることが要求される。緊結化のための既存の従来方法は未硬化で配置されたコンクリートの振動による。

【0006】現場でキャストされるコンクリートの新規の製造方法は、有意にコスト状況を改良し、かつ、建設サイトでの健康及び安全面を改良するために要求される。

【0007】さらに、自己緊結性コンクリートは、より高い生産性、より短い建設時間及び改良された労働環境をもたらす。

【0008】例えば、「フローテーブルスプレッド」、「スランプ」及び「スランプフロー」として規定される流動性は、コンクリート中に使用する水を多量に使用することにより高めることができるが、得られるセメントベースの構造物は、過度のブリーディング及び分離のために不十分な緊結性を示し、そして結果として低い最終圧縮強度を有するであろうということがよく知られている。

【0009】過剰の水を避けるために、スルホン化されたメラミンホルムアルデヒド重縮合物もしくはナフタレンホルムアルデヒド重縮合物又はリグニンスルホネートをベースとする混和剤のような、いわゆる超可塑性剤又は高性能減水混和剤(HRWR)を添加することにより流動性のコンクリートを得ることができる。これらの周知のポリマーの全てが、初期硬化時間の有意な遅れ及び早期強度のかかりの遅れをもたらすことなく、長時間にわたって高い流動性を保持する(「スランプライフ」として知られる)処理済セメント組成物を生じさせることができるわけではない。さらなる欠点は、多量の(例えば、500～700kg/m³)のセメント及び20%以下のシリカヒューム及びフライアッシュを含む、製造されたままのコンクリートのフローレートが非常に低く

そして一貫性がないことであり、そのフローレートは従来のHRWRの使用によっては改良されえない。

【0010】高強化生アレキャストコンクリートでは、強化剤スチール構造物を通してかつその周囲に流れ、モールドを充填しそしてモールドの上部でレベルオフするために十分な流動性をセメント系混合物は有することが望ましい。

【0011】過去10年間に、アクリル酸とポリアルキレングリコールのアクリル酸エステルとのコポリマーのような、いわゆるポリカルボン酸塩をベースとする種々のポリマー混和剤は、高い減水性、高い流動性及び長いスランプライフをコンクリートに付与するために提案されてきたが、それらの殆どは、硬化時間及び早期強度発現をあまり長く遅れさせることなく、自己緊結性コンクリートとすることができない。

【0012】早期、すなわち、1日後の圧縮強度を高めることはアレキャスト及びアレストレスされるコンクリート産業において非常に重要である。この目的で、第三級アルカノールアミン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属チオシアネート、ニトリット及びハロゲン化物のような化学促進剤は当業界でよく知られており、そして生コンクリートに別途添加されてよい。

【0013】塩化カルシウム及び他の無機塩は、硬化したコンクリート中に埋め込まれている強化用スチールの腐蝕を開始することがあるので、促進効果及び腐蝕抑制性の両方を示す第三級アルカノールアミンは最も推奨される化学促進剤である。

【0014】不運なことに、第三級アミンはエステルを開裂するための強力な触媒として作用することがよく知られており、そしてこのため、当業界のアクリルエステルポリマーと予備混合し、そして長時間保存することができず、したがって、ブレンドの貯蔵寿命が著しく低減される。

【0015】このような混和剤の安定性を改良するために、アルカノールアミンの不活性化された形態であって、アルカリ環境において再活性化されるものが要求された。

【0016】1) HRWR、2) 硬化及び強度促進剤並びに3) 腐蝕防止剤として同時に作用する多目的ポリマーである又はそれを含む、超高流動性もしくは自己緊結性コンクリートを導入することにより、これらの問題は解決され、特に、振動の必要性は有意に低減されう。

【0017】発明の要旨本発明により解決しようとする課題は、従来のセメント分散性ポリマーが、同時に高流動性でかつ高強度の自己緊結性であるコンクリートを製造するための混和剤として用いることができないことである。

【0018】したがって、本発明は、広範な研究の結果として、この課題を解決することができるアクリルコポリマーを提供する。

【0019】本発明は、a) ポリ(オキシアルキレン)鎖及びb) 第三級アルカノールアミン基を有し、それらの両方がエステル結合によってポリマー主鎖に結合している、変性されたアクリルポリマーを基礎とする。このようなポリマーは、アクリルポリアルキレングリコールエステル及びアミドと、アクリル酸及び第三級アルカノールアミンのアクリルエステルとの水性ラジカル共重合により得ることができる。

【0020】特に、ポリマー中の遊離カルボキシレート基の、ポリオキシエチレンエステル基及びポリオキシエチレンアミド基に対するモル比の関係及びポリオキシエチレン鎖の長さは、このコポリマーの分散、減水及びスランプ保持剤としての性能を厳格に決定することが発見された。

【0021】水溶液中の第三級アルカノールアミンの促進性及び耐腐食性効果は長い間知られている。本発明のポリマーは、アルカリ性のセメント系組成物中において反応し、そしてアルカノールアミン基は、セメント表面に部分的に吸着されているポリマーから開放される。特に、セメント表面との近接性のために、開放されたアルカノールアミンは高い硬化促進性及び収縮抑制性効果を示す。

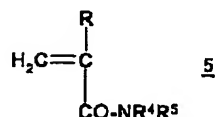
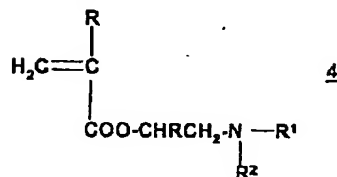
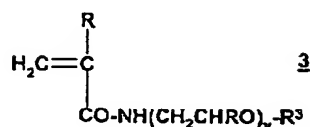
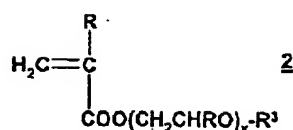
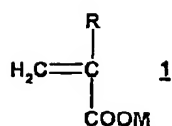
【0022】さらに、結果から考えられることは、ポリマーが生コンクリート中の強化用スチールバー上にも吸着され、それにより、スチールの表面上で直接的に腐蝕抑制剤として作用することができることである。

【0023】発明の詳細な説明
セメント分散性で、硬化促進性でかつスチールへの耐腐食性を有する水溶性アクリルコポリマー、及び、5～95%の量のこの水溶性アクリルコポリマーを含む混和剤は記載される。

【0024】このポリマーは、下記式1により示される α 、 β -オレフィン系モノカルボン酸又はその塩、下記式2により示される第二のアクリルモノマー、場合により、下記式3により示される第三のアクリルモノマー、下記式4により示される第四のアクリルモノマー、および、場合によって、下記式5により示される第五のアクリルモノマーを共重合させることにより得ることができ、成分モノマー単位1、2、3、4及び5のモル比は $a:b:c:d:e=(0.1\sim0.9):(0.01\sim0.80):(0\sim0.80):(0.001\sim0.3):(0\sim0.5)$ であり、かつ、 $a:(b+c+d+e)=0.1:0.9\sim0.9:0.1$ であり、aは成分モノマー1のモル濃度範囲であり、bは成分モノマー2のモル濃度範囲であり、cは成分モノマー3のモル濃度範囲であり、dは成分モノマー4のモル濃度範囲であり、eは成分モノマー5のモル濃度範囲であり、モノマーは下記に示す構造式

【0025】

【化2】



(式中、各Rは互いに独立に、水素原子又はメチル基であり、R¹及びR²は互いに独立に、C₁～C₄アルキル基、ヒドロキシエチル(CH₂CH₂OH)基、アセトキシエチル(CH₂CH₂OCOCH₃)基、ヒドロキシイソプロピル(CH₂-CHOH-CH₃)基、アセトキシイソプロピル(CH₂-CHOCOCH₃)基であり、又は、R¹及びR²はそれらに結合した窒素原子とともに一緒になってモルホリン環を形成してよく、R³はC₁～C₄アルキル基であり、R⁴及びR⁵は独立に、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族又は芳香族基であり、又は、R⁴及びR⁵はそれらに結合した窒素原子とともに一緒になってモルホリンもしくはイミダゾール環系を形成してよく、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムイオン、アンモニウム又は有機アンモニウム基、例えば、アルキルアミン又はアルカノールアミン、特に、C₁～C₄アルキル及び/又はC₁～C₄アルカノール基を含むアミンから得られるアンモニウム基であり、x及びyは独立に、2～300の整数である)を有する。

【0026】水性溶剤を用いた溶剤重合において、重合開始剤として、水溶性重合開始剤、例えば、過酸化水素又はペルオキシ酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩を使用する。

【0027】さらに、分子量を制御するために、アルカリスルフィット、亜硫酸水素(hydrogen-sulfite)、メルカプトエタノール、チオグリコール酸又はチオグリセロール(3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール)のような連鎖移動剤は使用されてよい。

【0028】本発明のポリマーは、数平均分子量が1000～100000であることが好ましく、さらに好ましくは1000～30000である。

【0029】分子量が大きすぎるときには、得られるポリマーは分散効果が低くなり、小さすぎるときには、分散性が低くなるだけでなく、スランプ保持効果が低くなるであろう。さらに、コポリマーの主鎖において、カルボキシル基：メトキシポリアルキレングリコールエステル側鎖及びメトキシポリアルキレングリコールアミド側

鎖の1～5：1の規定されるモル割合は好ましい。

【0030】標準参照として一連の規定されるポリアルキレングリコールを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて平均分子量は決定される。

【0031】本発明のさらなる態様によると、本発明のコポリマーは収縮抑制性及びスチールへの耐腐蝕性を有するセメント分散性で硬化促進性の混和剤を製造するために使用される。このため、さらに本発明において、この混和剤は好ましくは少なくとも1種の脱泡剤及び/又は少なくとも1種の空気制御剤を含む。

【0032】本発明のなおさらなる態様は、バインダーの0.01～10質量%の量で本発明による変性されたアクリルポリマーを含むモルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダーであり、上記のモルタル又はコンクリートはセメントからなるか又はセメントと潜水硬性もしくは不活性微視粉末との混合物からなるバインダーの単位含有分が150～800kg/m³であり、好ましくは250～650kg/m³である。

【0033】好ましい態様において、セメントはポルトランドセメント、ホワイトセメント、高アルミナセメント及びセメントブレンドであり、潜水硬性もしくは不活性微視粉末はフライアッシュ、スラグ、天然ボゾラン、シリカヒューム、バーントオイルシェール、メタカオリン又は炭酸カルシウムである。

【0034】本発明の混和剤は、例えば、水の添加により、液体の形態で、又は、粉体の形態で使用でき、そしてセメントもしくはセメント系バインダーの細砕操作の前、その間又はその後に添加できる。

【0035】例

以下において、本発明の幾つかのコポリマー及びこのようなポリマーを含むセメント分散性混和剤、その製造方法、及び、本発明のセメント含有組成物を以下の例E1～E6及び比較例C1、C2及びC3を用いて詳細に説明する。さらに、比較のために、市販のポリマーC7、C8及びC9も流動性コンクリート(試験例1)及び低い水/セメント比の高強度で自己緊結性のコンクリート(試験例2及び3)の製造及び試験のために使用する。

【0036】試験例4～6において、軟鋼及び強化スチールに対する本発明のポリマーの腐食抑制効果を示し、比較例と比較する。

【0037】しかしながら、全てのこれらの実施例は例示の目的のみで示され、そして添付した特許請求の範囲により規定される本発明を限定するものと考えられない

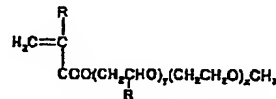
ことに注意しなければならない。

【0038】以下のポリアルキレングリコールをベースとするアクリルエステル及びアミドは以下に記載される例において使用された(表1)。

【0039】

【表1】

表1



アクリルエステルモノマー:

モノマー2-1:

メトキシプロポキシアルキレンアクリレート

x=22, y=0

モノマー2-2:

メトキシプロポキシアルキレン(メタ)アクリレート

x=22, y=0

モノマー2-3:

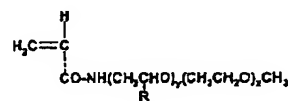
メトキシプロポキシアルキレン(メタ)アクリレート

x=44, y=0

モノマー2-4:

メトキシプロポキシ(メタ)アクリレート

x=16, y=5



アクリルアミドモノマー

モノマー3-1:

メトキシプロポキシアルキレンアクリルアミド

x=11, y=0

モノマー3-2:

メトキシプロポキシアルキレンアクリルアミド

x=19, y=3

モノマー3-3:

メトキシプロポキシアルキレンアクリルアミド

x=32, y=10

モノマー3-4:

メトキシプロポキシアルキレンアクリルアミド

x=6, y=29

モノマー3-5:

メトキシプロポキシアルキレンアクリルアミド

x=16, y=5

【0040】比較例C1(ポリマーC1)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素を窒素ガスで置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g(1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸(モノマー1)、493g(0.24モル)のモノマー3-3、82g(0.04モル)のモノマー3-4、及び、6gの50%水酸化ナトリウムの180gの水中の水溶液、b) 15gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25gの水中の4gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOMol比が29:6であり、Mw=2000であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2gを添加した。35gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて

40%溶液とした。Mn=9300g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0041】例E1(ポリマーE1)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素を窒素ガスで置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g(1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸(モノマー1)、493g(0.24モル)のモノマー3-3、82g(0.04モル)のモノマー3-4、15g(0.05モル)のジメチルアミノエチルアクリレート、及び、6gの50%水酸化ナトリウムの180gの水中の水溶液、b) 15gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25gの水中の4gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOMol比が29:6であり、Mw

=2000であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2gを添加した。35gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。Mn=9900g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0042】比較例C2 (ポリマーC2)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素ガスを置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、513.5g (0.25モル)のモノマー2-2、50gのMwが4000のポリプロピレングリコール、及び、6gの50%水酸化ナトリウムの180gの水中の水溶液、b) 15gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25gの水中の4gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOMol比が29:6であり、Mw=2000であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2gを添加した。35gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。Mn=10100g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0043】例E2 (ポリマーE2)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素ガスを置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、513.5gのモノマー2-2、59gのMwが4000のポリプロピレングリコール、2.15g (0.015モル)のジメチルアミノエチルアクリレート、及び、6gの50%水酸化ナトリウムの200gの水中の水溶液、b) 15gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25gの水中の4gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOMol比が29:6であり、Mw=2000であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2gを添加した。35gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。Mn=9900g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0044】比較例C3 (ポリマーC3)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び

自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素ガスを置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、685g (0.65モル)のモノマー2-1、47g (0.085モル)のモノマー3-1、及び、6gの50%水酸化ナトリウムの250gの水中の水溶液、b) 15gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25gの水中の4gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOMol比が29:6であり、Mw=2000であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2gを添加した。35gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。Mn=11100g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0045】例E3 (ポリマーE3)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素ガスを置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、685g (0.65モル)のモノマー2-1、47g (0.085モル)のジメチルアミノエチルアクリレート、及び、6gの50%水酸化ナトリウムの250gの水中の水溶液、b) 15gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25gの水中の4gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOMol比が29:6であり、Mw=2000であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2gを添加した。35gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。Mn=10700g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0046】比較例C4 (ポリマーC4)

スターラー、還流凝縮器、N₂インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380gの水中に溶解した0.30gの硫酸第一鉄及び5gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素ガスを置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、516g (0.49モル)のモノマー2-1、95g (0.09モル)

のモノマー3-2、及び、6 gの50%水酸化ナトリウムの200 gの水中の水溶液、b) 15 gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25 gの水中の4 gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOモル比が29:6であり、 $M_w=2000$ であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2 gを添加した。35 gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。 $M_n=10200$ g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0047】例E4 (ポリマーE4)

スターラー、還流凝縮器、 N_2 インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380 gの水中に溶解した0.30 gの硫酸第一鉄及び5 gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素を窒素ガスで置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72 g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、516 g (0.49モル)のモノマー2-1、95 g (0.09モル)のモノマー3-2、及び、2.86 g (0.02モル)のジメチルアミノエチルアクリレート (200 gの水中の水溶液、b) 15 gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25 gの水中の4 gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOモル比が29:6であり、 $M_w=2000$ であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2 gを添加した。35 gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。 $M_n=9700$ g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0048】比較例C5 (ポリマーC5)

スターラー、還流凝縮器、 N_2 インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380 gの水中に溶解した0.30 gの硫酸第一鉄及び5 gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素を窒素ガスで置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72 g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、580 g (0.55モル)のモノマー2-1、28 g (0.12モル)のN,N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、及び、6 gの50%水酸化ナトリウムの220 gの水中の水溶液、b) 15 gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25 gの水中の4 gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOモル比が2

9:6であり、 $M_w=2000$ であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2 gを添加した。35 gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。 $M_n=10300$ g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0049】例E5 (ポリマーE5)

スターラー、還流凝縮器、 N_2 インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380 gの水中に溶解した0.30 gの硫酸第一鉄及び5 gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素を窒素ガスで置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72 g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、580 g (0.55モル)のモノマー2-1、2.86 g (0.02モル)のジメチルアミノエチルアクリレート、及び、6 gの50%水酸化ナトリウムの220 gの水中の水溶液、b) 15 gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25 gの水中の4 gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOモル比が29:6であり、 $M_w=2000$ であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2 gを添加した。35 gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。 $M_n=9500$ g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0050】例E6 (ポリマーE6)

スターラー、還流凝縮器、 N_2 インレットチューブ及び自動投与機構を装備した2リットルガラス反応器中に、380 gの水中に溶解した0.30 gの硫酸第一鉄及び5 gのチオグリセロールを入れた。攪拌しながらフラスコの内部雰囲気窒素を窒素ガスで置換し、そして溶液を60℃に加熱した。同時に、a) 72 g (1モル)の蒸留したばかりのアクリル酸 (モノマー1)、317 g (0.19モル)のモノマー2-4、317 g (0.19モル)のモノマー3-5、及び、2.15 gのジメチルアミノエチルアクリレートの200 gの水中の水溶液、b) 15 gの35%過酸化水素の溶液、及び、c) 25 gの水中の4 gのアスコルビン酸、を60分以内に添加した。添加の間に温度を75℃に上げ、添加の完了後に、反応系をその温度に15分間維持した。最後に、混合物を25℃に冷却し、そしてPO/EOモル比が29:6であり、 $M_w=2000$ であるメトキシポリオキシアルキレンアミン2 gを添加した。35 gの50%水酸化ナトリウムを、その後、滴下して加え、pH値を5.0に調節した。水を加えて40%溶液とした。 $M_n=9900$ g/モルの数平均分子量のポリマーが得られた。

【0051】比較例C6(ポリアクリル酸)

重量平均分子量が4000である部分的に中和されたポリアクリル酸の50%水溶液であるSOKALAN PA 25 CL P N(BASF, Badische Anilin&Sodafabrik)をコンクリートのための比較の分散剤として使用した。

【0052】比較例C7(メラミンポリマー)

水硬性セメント組成物のための市販の分散剤であるMelm ent F-10 (Suddeutsche Kalkstickstoffwerke, Trostberg, BRD)は分子量が約15,000であるスルホン化メラミンホルムアルデヒド重縮合物のナトリウム塩である。

【0053】比較例C8

水硬性セメントマスのための市販の分散剤であるMIGHTY-150 (KAO Corp., Tokyo)は平均分子量が約5,000~6,000であるスルホン化ナフタレン-ホルムアルデヒド重縮合物のナトリウム塩である。

【0054】試験例

これらの例は、生コンクリートに対する本発明のポリマーの改良された流動化効果及び早期(1日)圧縮強度の発現に対するその促進作用を示すために行われた。本発明のポリマーE1~E5は、流動性コンクリートの流動化剤として試験を行い(試験例1)、そして、低い水/セメント比及び高いバインダー(セメント+シリカヒューム)含有分の高強度コンクリートの流動性及びスランプライフを改良するための混和剤として試験を行った(試験例2)。

【0055】上記に記載した比較ポリマー(C1~C8)もこの内容で試験を行いそして比較した。

【0056】試験例1

流動性コンクリート

流動性コンクリートのための本発明のポリマー及び比較

ポリマーの使用

製造されたままの生コンクリートのコンシステンシー、すなわち、易動性又は粘度は加工性の最も重要な特性である。コンクリートのコンシステンシーを測定するために、DIN1048, パート1による「フローテーブルスプレッド」は産業界において使用される。ときどき、ASTM C143による「スランプ試験」も使用される。

【0057】この実験の目的で、フローテーブルスプレッドは、2パートテーブル(70×70cm)上の鉄型中にコンクリートを入れることにより決定した。型を除去することにより、円錐台の形状のコンクリートボディは調製される。その後、テーブルのアレー(are)を片側で4cm上げ、そして落下させる。この手順を15回繰り返す、コンクリートを広げさせる。形成されるケーキの平均直径がフローテーブルに相当する。

【0058】スランプ試験では、3層のコンクリートを円錐台形状で特定の寸法の型の中に入れ、そして鉄棒による25回のプッシュにより圧縮する。上部において、コンクリートを均一にストリップオフし、その後、型を垂直方向に取り外す。コンクリートボディはボディ自体の中に沈むであろう。型の上部の位置と、試験サンプルの上部表面の元の中心部の変位した位置との垂直方向の差異を決定することにより測定される。

【0059】得られた試験結果を比較しそしてコンシステンシーとの関係を導くために、製造されたままの生コンクリートをコンシステンシー範囲で分けることができる(DIN18555, パート2を参照されたい)。

【0060】

【表2】

表2: 製造されたままの生コンクリートのコンシステンシー範囲

記号	フローテーブルスプレッド (cm)	スランプ (cm)
K1=剛性	< 30	< 1
K2=半可塑性	30 ~ 40	1 ~ 9
K3=可塑性	41 ~ 50	10 ~ 15
K4=流動性	> 50	> 15

【0061】特定の建設施工が必要なときに流動化剤は使用される。高い挿入速度(例えば、50~150m³/時)が要求されるときに、又は、建設部品の型及び強化剤が振動によるコンクリートの緊結化を可能にしないときに、流動性コンクリートは使用される。

【0062】K2又はK3コンシステンシーを有するコンクリートは、流動化剤(超可塑性剤とも呼ばれる)を添加することによりK1コンシステンシーのコンクリートから製造でき、このとき、等しい残存加工性で高まった

機械強度が得られるであろう。

【0063】製造したままの生コンクリートでは、流動化効果は超可塑性剤の量による。通常、セメントの重量に対して、0.2~1.5%の固形分(溶解した形態で)が添加される。

【0064】高い程度に、その効果は、また、流動化剤の基剤を構成するポリマーの化学構造及び分子量による。

【0065】本発明のコポリマーの高い有効性を示すた

めに、コポリマーE1～E5を含むコンクリート混合物の流動挙動をDIN 1048、パート1及びASTM C143によって測定した。比較として、ポリマーC

-1～C8も同方法で試験した。
【0066】
【表3】

表3：生コンクリート混合物の組成

成分：	kgでの量
通常のポルトランドセメント、タイプ1	7.5
ネスタルフィラー（チョークフィラー）	1.5
ラインサンド "Epple", 1.2mm以下.*	9.5
ラインサンド "Epple", 1.2～4.0mm.*	8.0
ラインサンド "Epple", 4.0～8.0mm.*	4.5
マイングラベル 8 to 16 mm.*	9.5
マイングラベル 16 to 32 mm.*	17.0
混合水とコポリマー溶液の水を含む総量の水	3.45
流動化剤として使用されるコポリマー（固形分） または比較ポリマー	0.04、（混合水中 に溶解）

* 洗浄し、乾燥したもの

【0067】コンクリート試料の製造及び取り扱い
セメント及び骨材を、コンクリートのための50リットル強制循環ミキサー中で15秒間予備混合した。攪拌下に20秒間にわたって、流動化剤を含む混合水をゆっくりと添加した。その後、このバッチを湿潤状態でさらに60秒間混合した。その後、生コンクリートの一部を、フローテーブルスプレッド及びスランプの測定のために型に直ぐに充填した。

【0068】フローテーブルスプレッドの測定の直後に、12×12cmの縁を有する試験ボディーを製造し、そしてDIN 1048、パート1により、1、7及び28日後に圧縮強度を測定した。初期硬化の決定はASTM-C 403によって行った。さらに、本発明のコポリマーを比較例C-1～C-3と比較した。

【0069】上記のとおり、フローテーブルスプレッド及びスランプを混合直後に測定し、そして混合の60分後及び120分後に再測定した。各々の新たな測定の前に、コンクリートの5秒間の混合を行った。

【0070】同一の条件で製造したコンクリート試験混合物No. 1～11を、フローテーブルスプレッド及びスランプの上記の試験を時間依存で行った。

【0071】結果を表4に要約する。結果は、本発明によるコポリマーを含む試験混合物No. 2, 4, 6, 8, 10, 11では、高い減水性を示し、そして驚くべきことに、120分間までフローテーブルスプレッド及びスランプが長時間にわたって一定であることを示した。これらの混合物を、アルカノールアミンを含有しないポリマーを含む比較混合物No. 1, 3, 5, 7, 9と比較すると、比較試験混合物は早期強度の発現の遅れが大きいことを示すことが判る。また、ポリアクリル酸並びにメラミン及びナフタレン重縮合物を含む比較混合物No. 12, 13及び14は混合の60分後に既にかなりの剛化傾向を示している。

【0072】

【表4】

表4 流動化剤として本発明のポリマー及び比較ポリマーを用いた、水／セメント比 (W/C) = 0.46 の流動性コンクリートの時間依存流動挙動及び圧縮強度

試験混合物番号	ポリマー例	セメント重量の%での投与量	混合の x 分後のフロー・スランプ、cm			混合の y 日後の圧縮強度、ニュートン/mm ²			混合後の%空気含分
			x=0	60	120	y=1	7	28	
1	C1	0.3	61/24	60/24	50/19	14.0	42.8	47.9	1.9
2	E1	0.3	59/22	57/21	51/17	20.4	43.3	48.5	2.0
3	C2	0.3	52/19	53/20	50/18	17.5	39.7	48.0	2.0
4	E2	0.3	50/18	52/19	49/19	23.2	44.3	46.0	1.8
5	C3	0.3	56/21	54/22	50/20	14.9	39.0	47.1	1.9
6	E3	0.3	55/20	54/21	52/19	20.4	42.3	50.2	1.6
7	C4	0.3	54/20	52/20	50/20	15.6	41.2	50.0	2.7
8	E4	0.3	60/22	60/24	53/20	22.3	44.5	50.2	1.8
9	C5	0.3	58/22	55/19	48/18	17.0	45.0	50.3	2.5
10	E5	0.3	61/20	60/25	52/20	20.5	42.0	49.8	1.8
11	E6	0.3	60/21	61/23	61/22	21.9	43.0	51.2	2.0
12	C6	0.3	30/0	-	-	-	22.4	45	2.8
13	C7	0.3	42/12	-	-	26.9	48.1	60.9	1.5
14	C8	0.3	45/14	33/1	-	21.0	43.5	50.0	1.9

【0073】非常に低い水／セメント比 (W/C) の高流動性－高強度コンクリートの生混合物の流動特性の測定を次の試験例で記載する。

【0074】試験例2

高流動性－高強度コンクリート

非常に低い水／セメント比及び非常に高いバインダー（セメント＋シリカヒューム）含有分の高流動性－高強度コンクリートは建築及び建設産業から益々要求されている。製造及び試験は日本工業規格 (JIS-A) で規定されている。

【0075】コンクリート混合物の製造

表5に示す混合比において、通常のポルトランドセメント、シリカヒューム、微粒骨材及び粗粒骨材（グラベル）を、50リットルの容積の強制混合型ミキサー内に

順番に入れた。セメント及び骨材を15秒間予備混合し、その後、流動化剤及び0.02%（流動化剤の重量に対して）の合成エアデトレイナーを含む混合水を20秒間にわたって攪拌下にゆっくりと添加した。このバッチを、その後、湿潤状態で3分間混合した。混合の後、この混合物をミキシングボートに移し、60分毎に予め決められた回数でリテンパリングし、時間経過とともにスランプフロー及びスランプをJIS-A 1101により120分まで測定した。JIS-A 1123及びJIS-A 6204に規定される手順を用いて、空気含有量及び時間依存圧縮強度を測定した。

【0076】

【表5】

表5：自己緊結性コンクリートのためのコンクリート混合割合

W/B	S/A	ポリマー 投与量	単位含有分 (kg/cm ³)				
			W	C	SF	S	G
22%	39%	1.6%	165	875	75	600	950

原料：

W = 添加された流動化剤の水を含む混合水

C = セメント：通常のポルトランドセメント、タイプ1

SF = 未高密度化シリカヒューム：密度：2.2~2.7、
表面積：100.000~250.000 cm²/gS = サンドEpplc： 0~1.2mm、300kg
1.2~4mm、300kgG：クラベルEpplc：4~8mm、280kg
8~16mm 670kg

A = 骨材：サンド+グラベル

B = セメント+シリカヒューム

ポリマー投与量：流動化剤中に固形分ポリマーのセメント重量に対する
投与量（質量%）

【0077】本発明のポリマー及び比較のポリマーを含む混合物の評価結果を表6に示す。

【0078】

【表6】

表6：流動化剤として本発明のポリマー及び比較のポリマーを用いた、
水/セメント比 (W/C) = 0.22の流動性コンクリートの時間依存流動挙動及び圧縮強度

試験 混合物 番号	ポリマー	ポリマー 投与 量、%	混合の x 分後の スランプ 70-、cm			混合の y 日後 の圧縮強度、 ニュートン/mm ²		混合後 の%空 気含有量
			x=0	60	120	y=1	28	
1	C1	1.6	51	58	60	11.7	97.9	2.1
2	E1	1.6	50	52	60	22.0	101.0	2.0
3	C2	1.6	51	55	59	13.7	102.0	2.4
4	E2	1.6	56	61	59	29.1	100.0	2.0
5	C3	1.6	54	53	51	8.8	103.4	1.9
6	E3	1.6	61	60	59	22.6	105.0	1.8
7	C4	1.6	60	61	60	14.6	100.0	2.1
8	E4	1.6	60	64	62	24.7	102.5	2.2
9	C5	1.6	54	58	60	16.0	101.1	2.4
10	E5	1.6	57	61	59	23.9	104.3	2.3
11	E6	1.6	60	62	62	24.0	105.0	2.4
12	C6	-	<35	-	-	-	63.9	8.4
13	C7	1.6	43	-	-	31.1	102.4	1.8
14	C8	1.6	48	-	-	19.3	93.2	3.8

【0079】表6から以下のことが明らかである。本発明のジメチルアミノエチルアクリレート変性したポリマ

ーを含む試験混合物2、4、6、8、10及び11は、
比較混合物1、3、5、7及び9と比較して、改良され

た硬化挙動及び早期強度発現を示し、これらの比較混合物は初期硬化及び早期強度の大きな遅れを示し、また、従来のポリマーを含む試験混合物12、13及び14はわずかな低い流動性しか示さない。

【0080】試験例3

軟鋼の腐蝕抑制

ポリマーの耐腐蝕活性を、知られているような積層スチール試験により試験した。

【0081】1.6質量%のポリマーを含み、かつ177ppmカルシウムの水の硬度を有する水溶液を試験における使用のために製造した。

【0082】3.3~4.5cm長さ及び2.5cmの直径の軟鋼のシリンダーを試験材料として使用した。片末端を除く全ての表面はエポキシコーティングによりコーティングされた。

【0083】各スラグの露出した試験末端をパウダー研磨ホイールで研磨し、その後、約1gの1.6%ポリマー溶液でカバーした。試験末端上に第二のスチールスラグの露出した末端を置き、フィルムを広げ、そして蒸発を防止した。その後、積層したスチールスラグを水上で平衡したデシケータに入れた。試験を20℃で行った。各試験において、対照として177ppmの硬度の水道水を用いた。

【0084】試験結果(表7)は、本発明のポリマーを含む溶液は、たとえポリマーが低い濃度であっても、非腐食性であり、一方、比較のポリマーのいずれも耐腐食活性を発現しなかったことを示す。

【0085】

【表7】

表7 水中における軟鋼の時間依存腐食性：本発明のポリマーによる抑制

試験番号	ポリマー	水溶性ポリマー溶液の濃度	試験期間	試験後のスチールの状態
1	対照	-	1日	K
2	対照	-	7日	K-st
3	C1	1.6%	1日	lnh
4	C1	1.6%	7日	K
5	E1	1.6%	1日	lnh
6	E1	1.6%	7日	lnh
7	C2	1.6%	7日	K
8	E2	1.6%	7日	lnh
9	E3	1.6%	7日	lnh
10	C3	1.6%	1日	K
11	C4	1.6%	1日	K
12	E4	1.6%	7日	lnh
13	E4	1.6%	28日	lnh
14	E5	1.6%	7日	lnh
15	E6	1.6	7日	lnh
16	C5	1.6%	1日	K

K：スチール上に見える明らかな腐食の跡

K-st：目に見える大きな腐食

lnh：目に見える腐食なし

【0086】サイクル電圧(CV)によるCaCl₂溶液中の軟鋼における本発明の耐腐食性効果の測定
本例では、本発明のアルカノールアミン変性された腐蝕抑制性ポリマーの軟鋼試料に対する影響を、未変性のポリマーC1、C2及びC3と比較して調べた。

【0087】試験を、スキャンオブション及びCamec IIステーションを有するポテンシオスタット/ガルバノスタットを用いて、塩素含有水溶液中においてポテンシオ

ダイナミック分極測定により行った。

【0088】試験条件 $U_{max} \pm 5V$, $V_u = 1-8350$ mV/分、

一作動電極：研磨したスチールプレート(軟鋼ST37)

-v=10mV/秒

一発明のポリマー及び比較のポリマーの濃度：固形分基準で1.60%、試験溶液は攪拌も脱気もしなかつ

た。電極を $i = 0.0 \text{ mA/cm}^2$ で1時間状態調節し、その後、分極を開始した。

試験時間：1時間、 $i_{\text{anx}} = 0.5 \text{ mA/m}^2$ 、 j_0 及び j_u 、電流 ($i_{\text{anx}} = 30 \sim 50 \text{ mA}$) に依存。

$i_{\text{anx}} = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ で30分間さらに状態調節した後、CVをカソード方向に30分間行った。

【0089】表8のデータから判るように、全ての本発明のポリマーは比較のポリマー並びに対照よりも実質的に良好に機能し、ピッチング及び再不働態化電圧の両方の高い正の値を示している。

【0090】

【表8】

表8：飽和Ca(OH)₂+0.09M-Na(OH)中における軟鋼電極でのサイクル電圧

試験番号	ポリマー	試験溶液中のポリマーの濃度 (%)	ピッチング電圧 vs SCE φ3スキャン(mV)	再不働態化電圧 vs SCE φ3スキャン(mV)
1	対照	—	+275	-520
2	C1	1.6	+235	-575
3	E1	1.6	+1200	+990
4	C2	1.6	+375	-600
5	E2	1.6	+990	+720
6	C3	1.6	+405	-590
7	E3	1.6	+1180	+980
8	C4	1.6	+830	-410
9	E4	1.6	+1000	+720

【0091】試験例5

以下に、本発明の第三級アルカノールアミン含有ポリマーが、高セメント含有分のモルタルの収縮挙動に与える

生モルタルの組成

ポルトランドセメントタイプCEM I 42.5

サンド 0~8mm

本発明又は比較のポリマー

0.750kg

3.150kg

0.012kg

【0093】試験試料を最初に20℃及び95%RHで24時間保存し、次いで、23℃及び50%RHで保存した。

影響を、挿入ネックを装備した4×4×16cm³プリズムの歪測定によって示す。

【0092】

【0094】

【表9】

表9：モルタルプリズムの歪に対する本発明の収縮補償性ポリマーの効果

試験番号	ポリマー	セメント重量に対して計算した固形分ポリマー投与量 (%)	28日後の歪
1	対照	1.6	-0.057
2	C1	1.6	-0.045
3	E1	1.6	-0.019
4	C2	1.6	-0.045
5	E2	1.6	-0.024
6	C3	1.6	-0.049
7	E3	1.6	-0.036
8	C4	1.6	-0.047
9	E4	1.6	-0.022
10	C5	1.6	-0.044
11	E5	1.6	-0.022

【0095】本例は、本発明のポリマーはモルタルビー

スに対して50%までの収縮補償効果があり、一方、比

較のポリマーは対照試料と比較して低い低減効果しか示さないことを明らかに示す。

【0096】本発明の現在の好ましい態様を示しそして

記載してきたが、本発明はそれらに限定されず、特許請求の範囲の中で様々な具現化されそして実施されることができることは明らかに理解される。

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月30日(2001. 8. 30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

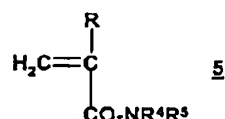
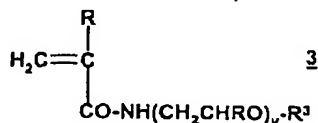
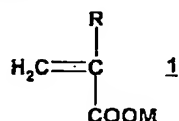
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式1により示される α 、 β -オレフィン系モノカルボン酸又はその塩と、
下記式2により示される第二のアクリルモノマーと、場合により、下記式3により示される第三のアクリルモノマーと、下記式4により示される第四のアクリルモノマーと、場合により、下記式5により示される第五のアク



(式中、各Rは互いに独立に、水素原子又はメチル基であり、

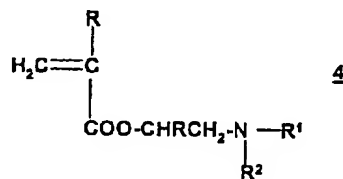
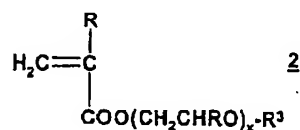
R¹及びR²は互いに独立に、C₁~C₄アルキル基、ヒドロキシエチル(CH₂CH₂OH)基、アセトキシエチル(CH₂CH₂OCOCH₃)基、ヒドロキシイソプロピル(CH₂-CHOH-CH₃)基、アセトキシイソプロピル(CH₂-CH(CH₃)OCOCH₃)基であり、又は、R¹及びR²は、それらに結合した窒素原子と一緒にモルホリン環を形成してもよく、

R³はC₁~C₄アルキル基であり、R⁴及びR⁵は独立に、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族又は芳香族基であるか、又は、R⁴及びR⁵は、それらに結合した窒素原子と一緒にモルホリンもしくはイミダゾール環系を形成してもよく、

Mは水素、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオ

リルモノマーとの重合により得ることができ、成分モノマー単位1、2、3、4及び5のモル比は、
a:b:c:d:e=1:(0.01~0.80):(0~0.80):(0.001~0.3):(0~0.5)であり、かつ、a:(b+c+d+e)=0.1:0.9~0.9:0.1であり、
aは成分モノマー1のモル濃度範囲であり、
bは成分モノマー2のモル濃度範囲であり、
cは成分モノマー3のモル濃度範囲であり、
dは成分モノマー4のモル濃度範囲であり、
eは成分モノマー5のモル濃度範囲であり、
前記モノマーは以下に示す構造式

【化1】



ン、アルミニウムイオン、アンモニウム又は有機アンモニウム基であり、

x及びyは独立に2~300の整数である)を有する、セメント分散性、硬化促進性及びスチールへの耐腐食性を有する水溶性の変性されたアクリルポリマー。

【請求項2】 モノマー1はアクリル酸又はメタクリル酸である、請求項1記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項3】 モノマー2は分子量が350~5000g/モルであるメトキシポリオキシエチレンアクリレートである、請求項1又は2記載の変性されたアクリルコポリマー。

【請求項4】 モノマー3は分子量が500~5000g/モルであるメトキシポリオキシアルキレンアクリルアミドである、請求項1~3のいずれか1項記載の変性

されたアクリルポリマー。

【請求項5】 モノマー4は第三級アルカノールアミンのアクリルエステルである、請求項1～4のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項6】 モノマー4はジメチルアミノエチルアクリレートである、請求項4記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項7】 モノマー5はオキサゾリジンのアクリルアミドである、請求項1～6のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項8】 モノマー5はジシクロヘキシルアミンのアクリルアミドである、請求項1～6のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項9】 数平均分子量が5,000～50,000の範囲にある、請求項1～8のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマー。

【請求項10】 モノマー1、2、3、4及び5を、開始剤として水性過酸化水素の存在下に、水溶液中のラジカル共重合によって反応させる、請求項1記載の変性されたアクリルポリマーの製造方法。

【請求項11】 連鎖移動剤として有機チオール化合物を用いる、請求項10記載の方法。

【請求項12】 連鎖移動剤としてチオグリセリンを用いる、請求項11記載の方法。

【請求項13】 請求項10～12のいずれか1項記載の方法により得ることができる、変性されたアクリルポリマー。

【請求項14】 スチールへの耐腐食性を有し、収縮抑制性をも有する、セメント分散性で硬化促進性の混和剤であって、請求項1～9及び13のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマーを5～95質量%の量で含み、そして液体又は粉体の形態である混和剤。

【請求項15】 少なくとも1種の脱泡剤もしくは消泡剤を含む、請求項14記載のセメント混和剤。

【請求項16】 少なくとも1種の空気制御剤を含む、請求項14又は15記載のセメント混和剤。

【請求項17】 モルタル、コンクリート、セメント又

はセメント系バインダーであって、請求項1～9及び13のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマーをバインダーの0.01～10質量%の量で含み、前記モルタル又はコンクリートは、セメント又はセメントと潜水硬性もしくは不活性微視粉末との混合物からなるバインダーの単位含有分が150～800kg/m³である、モルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダー。

【請求項18】 前記セメントはポルトランドセメント、ホワイトセメント、高アルミナセメントであり、そして、潜水硬性もしくは不活性微視粉末はフライアッシュ、スラグ、シリカヒューム、バーントオイルシェール、メタカオリン又は炭酸カルシウムである、請求項17記載のモルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダー。

【請求項19】 セメント又はセメント系バインダーの細砕操作の前、その間又はその後に、請求項14～16のいずれか1項記載の混和剤が添加されたものである、請求項17記載のモルタル、コンクリート、セメント又はセメント系バインダー。

【請求項20】 バインダーの0.01～10質量%の量で請求項1～9及び13のいずれか1項記載の変性されたアクリルポリマーを含む、微視粉末の水性スラリー。

【請求項21】 前記微視粉末は炭酸カルシウム、せっこう、又は、せっこうをベースとする固形物であることを特徴とする、請求項20記載の微視粉末の水性スラリー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

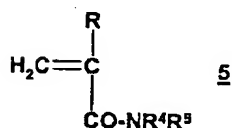
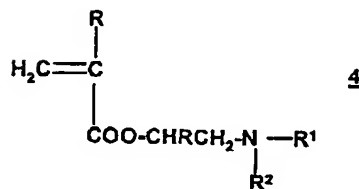
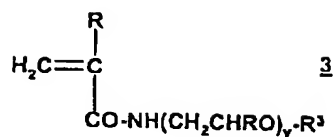
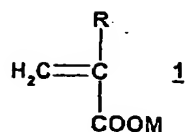
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【化2】



(式中、各Rは互いに独立に、水素原子又はメチル基であり、R¹及びR²は互いに独立に、C₁～C₄アルキル基、ヒドロキシエチル(CH₂CH₂OH)基、アセトキシエチル(CH₂CH₂OCOCH₃)基、ヒドロキシイソプロピル(CH₂-CHOH-CH₃)基、アセトキシイソプロピル(CH₂-CH(CH₃)OCOCH₃)基であり、又は、R¹及びR²はそれらに結合した窒素原子とともに一緒になってモルホリン環を形成してよく、R³はC₁～C₄アルキル基であり、R⁴及びR⁵は独立に、脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族又は芳香族基であり、又

は、R⁴及びR⁵はそれらに結合した窒素原子とともに一緒になってモルホリンもしくはイミダゾール環系を形成してよく、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムイオン、アンモニウム又は有機アンモニウム基、例えば、アルキルアミン又はアルカノールアミン、特に、C₁～C₄アルキル及び/又はC₁～C₄アルカノール基を含むアミンから得られるアンモニウム基であり、x及びyは独立に、2～300の整数である)を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 F 2/38		C 08 F 2/38	
4/34		4/34	
220/06		220/06	
220/28		220/28	
220/34		220/34	
220/56		220/56	
220/58		220/58	
//(C 04 B 28/04		(C 04 B 28/04	
24:26		24:26	E
			Z
24:32		24:32	Z
18:08		18:08	Z
18:14		18:14	A
			Z
14:10		14:10	Z
14:28		14:28	
22:14)		22:14)	B
103:00		103:00	

(72)発明者 ユーリ ズールザー
スイス国, ツェーハー-8102 オーベレン
グシュトリンゲン, ヘーングルシュトラ
ーセ 12
(72)発明者 ウルフ フェルテン
スイス国, ツェーハー-8046 チューリッ
ヒ, ノインブリューネンシュトラ
ーセ 182
(72)発明者 イレン ショバー
スイス国, ツェーハー-8008 チューリッ
ヒ, レーセダシュトラ
ーセ 20

(72)発明者 テーオドール アー. ビュルケ
スイス国, ツェーハー-8954 ゲロルドス
ビル, バルトリューティシュトラ
ーセ 3
Fターム(参考) 4G012 PA06 PA10 PA27 PA29 PB31
PB36 PC01
4J011 HA02 NA25 NB04
4J015 BA02
4J100 AJ02P AL08Q AL08S AM21R
AM21T BA05Q BA05R BA08Q
BA08R BA31S BC04T BC80T
CA03 CA04 DA01 FA03 FA04
FA19 JA67

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Cement Dispersing Polymers for High Flow,
High Strength and Selfcompacting Concrete

2. Claims

1. A water-soluble acrylic copolymer with cement dispersing, set-accelerating and anticorrosive properties to steel,

obtainable by copolymerization of an α,β -olefinic monocarboxylic acid or its salt shown by formula 1 given below,

a second acrylic monomer shown by formula 2 given below, optionally a third-acrylic monomer shown by formula 3 given below, a fourth acrylic monomer shown by formula 4 given below and optionally a fifth acrylic monomer given by formula 5,

such that the molar ratio of constituent monomer units 1, 2, 3, 4, and 5 is

$a : b : c : d : e = 1 : (0.01-0.80) : (0-0.80) : (0.001-0.3) : (0-0.5)$,

and

$a : (b+c+d+e) = 0.1 : 0.9$ to $0.9 : 0.1$,

wherein

a designates the molar concentration range of constituent monomers 1,

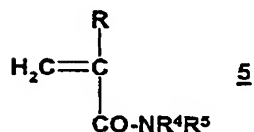
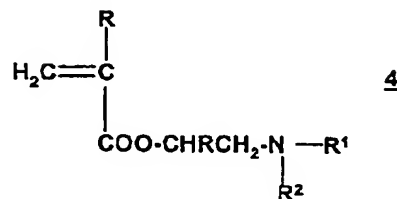
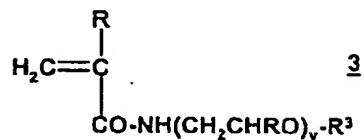
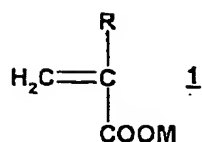
b designates the molar concentration range of constituent monomers 2,

c designates the molar concentration range of constituent monomers 3,

d designates the molar concentration range of constituent monomers 4,

e designates the molar concentration range of constituent monomers 5,

said monomers having the structural formulas shown below:



wherein each R independently from each other represents a hydrogen atom or a methyl group,

R¹ and R² independently from each other represent from each other a C₁ - C₄- alkyl rest, a hydroxyethyl (CH₂CH₂OH) group, an acetoxyethyl-group (CH₂CH₂OCOCH₃) group, a hydroxy-isopropyl (CH₂-CHOH-CH₃) group; an acetoxy-isopropyl (CH₂-CHOCOCH₃) group, or R¹ and R² may together with the nitrogen atom to which they are bond, form a morpholin ring;

R³ is a C₁-C₄-alkyl rest,

R⁴ and R⁵ independently represent an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic rest or R⁴ and R⁵ may together with the nitrogen atom to which they are bond form a morpholine- or imidazole ring system,

M represents hydrogen, an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion, an aluminum ion, an ammonium- or organic ammonium group;

x and y independently represent integers from 2-300.

2. A modified acrylic polymer according to claim 1, wherein the monomer 1 is acrylic acid or methacrylic acid.

3. A modified acrylic polymer according to claim 1 or 2, wherein the monomer 2 is a methoxy-polyoxyethylene acrylate of a molecular weight of 350 to 5000g/mol.

4. A modified acrylic polymer according to anyone of claims 1 to 3, wherein the monomer 3 is a methoxy-polyoxyalkylene acrylamide of a molecular weight of 500 to 5000g/mol.

5. A modified acrylic polymer according to anyone of claims 1 to 4, wherein the monomer 4 is the acrylic ester of a tertiary alkanol amine.

6. A modified acrylic polymer according to claim 4, wherein the monomer 4 is dimethylaminoethyl acrylate.

7. A modified acrylic polymer according to anyone of claims 1 to 6, wherein the monomer 5 is the acrylamide of oxazolidine.

8. A modified acrylic polymer according to anyone of claims 1 to 6, wherein the monomer 5 is the acrylamide of dicyclohexylamine.

9. A modified acrylic polymer according to claims 1 to 8, having a number average molecular weight in the range of 5'000 to 50'000.

10. A method for preparing a modified acrylic polymer according to claim 1, wherein the monomers 1, 2, 3, 4, and 5 are reacted by aqueous solution radical copolymerization in the presence of aqueous hydrogen peroxide as initiator.

11. The method of claim 11, wherein an organic thiol compound is used as a chain-transfer agent.

12. The method of claim 1, wherein thioglycerine is used as a chain-transfer agent.

13. A modified acrylic polymer obtainable by the method of one of claims 10 to 12.

14. A cement dispersing, set accelerating admixture having anticorrosive and preferably also shrinkage reducing properties to steel, that contains a modified acrylic polymer according to anyone of claims 1 to 9 and 13 in amounts of from 5 to 95 %, and that is in liquid or powder form.

15. The cement admixture of claim 14, containing at least one defoaming or antifoaming agent.

16. The cement admixture of claim 14 or 15, containing at least one air controlling agent.

17. A mortar, concrete, cement or cementitious binder containing the modified acrylic polymer according to anyone of the claims 1 to 9 and 13 in an amount of 0.01 to 10% by weight of the binder, said mortar or concrete having a unit content of binder composed of cement or a mixture of cement and latent hydraulic or inert microscopic powder of 150 to 800 kg/m³, preferably of 250 to 650 kg/m³.

18. A mortar, concrete, cement or cementitious binder according to claim 17, wherein the cement is Portland cement, white cement, high alumina cement, and wherein the latent hydraulic or inert microscopic powder is fly ash, slag, silica fume, burnt oil shale, metakaolin or calcium carbonate.

19. A mortar, concrete, cement or cementitious binder according to claim 17, wherein an admixture of one of claims 14 to 16 is added before, during or after the grinding operation of the cement or the cementitious binder.

20. An aqueous slurry of microscopic powders containing the modified acrylic polymers according to anyone of claims 1 to 9 and 13 in an amount of 0.01 to 10% by weight of the binder.

21. An aqueous slurry of microscopic powders according to claim 20, characterized in that the microscopic powder is calcium carbonate, gypsum or gypsum based solids.

3. Detailed Description of Invention

Background of the Invention

The quality of fresh concrete is determined by the ease and homogeneity with which it can be mixed, transported, compacted and finished. It can also be defined as the amount of internal work, necessary to achieve full compaction.

The rheological behavior of concrete is related to rheological terms such as plasticity and viscoelasticity of its cement paste.

Cement compositions, such as mortar or concrete, lose their flowability with the progression of time due to a fast stiffening effect caused by an early hydration reaction of cement and water. This loss of flow reduces its workability.

As the workability depends on the conditions of placement, the intended use will determine whether the concrete has the required workability.

Concrete from ready mix plants or mixed on job sites, used in civil engineering constructions, e.g. anchorage of big bridges, base plates or side walls and box culverts, in building structures such as heavy reinforced structures, concrete filling pipe structures or other complicated structures, demands to be fully compacted to achieve its required strength and durability. The existing and conventional method for compaction is by vibration of the freshly placed concrete.

A new production system for in situ-casted concrete is needed to improve significantly the cost situation as well as the health and safety aspects on the construction site.

Additionally, self compacting concrete leads to a higher productivity, shorter building times and to an improved labor environment.

Increased fluidity, defined e.g. as "flow-table spread", "slump" and "slump-flow", can be effected by using large dosages of water in the concrete, but it is well known that the resulting cement-based structure exhibits insufficient compactness due to excessive bleeding and segregation and consequently will have poor final compressive strength.

In order to avoid excess amount of water, flowing concrete can be produced by the addition of so called superplasticizers or high range water-reducing admixtures (HRWRs) like sulfonated melamine-formaldehyde polycondensates or naphthalene-formaldehyde polycondensates or ligninsulfonate based admixtures. All of these well known polymers are not capable of causing the treated cement compositions to retain high flowability over a sustained period of time (known as "slump life") without imparting a significant delay in the initial set time and considerable retardation of early strengths. An additional disadvantage is the inconstant and very low flow rate of freshly prepared concrete containing high quantities (e.g. 500 to 700 kg/m³) of cement and up to 20% of silica fume and fly ash, which flow rate cannot be improved by the use of conventional HRWRs.

For heavy reinforced fresh precast concrete it is desired that the cementitious mixture has sufficient fluidity to flow through and around the reinforcement steel-structure to fill out the mold and level off at the top of the mold

In the past ten years various polymer-admixtures based on so called polycarboxylic acid salts, e.g. copolymers of acrylic acid with acrylic esters of polyalkylene glycols have been proposed for imparting high water reduction, high flow and prolonged slump life to concrete, but most of them do not lead to self com-

pacting concrete without causing a too long retardation of the setting time and the early-strength development.

Enhancing early, i.e. 1 day, compressive strengths, is of high importance in the precast and prestressed concrete industry, and chemical accelerators such as tertiary alkanolamines, alkali metal and alkaline earth metal thiocyanates, nitrites and halides are known in the art for this purpose and can be added separately to the fresh concrete.

Since calcium chloride and other inorganic salts can initiate corrosion of reinforcing steel embedded in hardened concrete, tertiary alkanolamines which show both, accelerating and corrosion inhibiting properties are the most recommendable chemical accelerators.

Unfortunately, tertiary amines are well known to act as powerful catalysts for the cleavage of esters and from this reason cannot be premixed with the acrylic ester polymers of the art and stored over longer periods thus causing strongly reduced shelf life of the blend.

In order to improve the stability of such admixtures, a deactivated form of alkanolamines was demanded which is reactivated in an alkaline environment.

With the introduction of a super high flow- or self compacting concrete, which is or contains a multipurpose polymer simultaneously acting 1) as a HRWR, 2) as set- and strength accelerator and 3) as corrosion inhibitor, these problems could be solved, particularly the need for vibration can be significantly reduced.

Summary of the Invention

The problem to be solved by the present invention is, that conventional cement dispersing polymers cannot be used as admixtures to produce simultaneously high flow- and high strength selfcompacting concrete.

The present invention thus provides - as a result of extensive studies - acrylic copolymers, which can solve this problem.

The invention is based on modified acrylic polymers having a) a poly(oxyalkylene) chain and b) a tertiary alkanolamine group which both are connected to the backbone of the polymer by ester bonds. Said polymers are obtainable by aqueous radicalic copolymerization of acrylic polyalkyleneglycol esters- and -amides with an acrylic acid and an acrylic ester of a tertiary alkanolamine.

In particular it was found that the relationship between the molar ratio of the free carboxylate groups to the polyoxyethylene ester groups and the polyoxyethylene amide groups in the polymer as well as the length of the polyoxyethylene chain strictly determines the performance of the copolymer as a dispersing, water reducing and slump-keeping agent.

The accelerating and anticorrosive effect of tertiary alkanolamines in aqueous solutions is known for long time. The inventive polymers react in alkaline cementitious compositions and the alkanolamine group is released from the polymer which is partly adsorbed to the cement surface. Due in particular to their close proximity to the cement surface, the released alkanolamines prove a high set accelerating and shrinkage reducing effect.

Moreover, results suppose, that the polymers also are adsorbed on the reinforcing steel bars in the fresh concrete where they can act as corrosion inhibitors directly on the surface of the steel.

Detailed Description of the Invention

A water-soluble acrylic copolymer with cement dispersing, set-accelerating and anticorrosive properties to steel, as well as an admixture comprising an amount of from 5 to 95 % of said water soluble acrylic copolymer, are described.

Said polymer is obtainable by copolymerization of an α,β -olefinic monocarboxylic acid or its salt shown by formula 1 given below, a second acrylic monomer shown by formula 2 given below, optionally a third acrylic monomer shown by formula 3 given below, a fourth acrylic monomer shown by formula 4 given below and optionally a fifth acrylic monomer given by formula 5,

such that the molar ratio of constituent monomer units 1, 2, 3, 4, 5 is

$$a : b : c : d : e = (0.1-0.9) : (0.01-0.80) : (0-0.80) : (0.001-0.3) : (0-0.5) ,$$

and

$$a : (b+c+d+e) = 0.1 : 0.9 \text{ to } 0.9 : 0.1,$$

whereby

a designates the molar concentration range of constituent monomers 1,

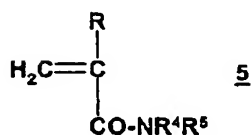
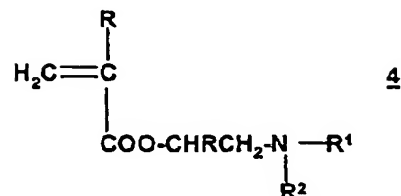
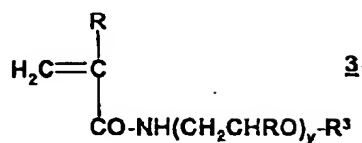
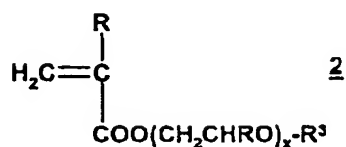
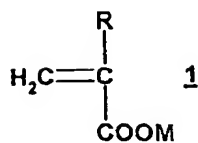
b designates the molar concentration range of constituent monomers 2,

c designates the molar concentration range of constituent monomers 3,

d designates the molar concentration range of constituent monomers 4,

e designates the molar concentration range of constituent monomers 5

said monomers having the structural formulas shown below:



wherein each R independently from each other represents a hydrogen atom or a methyl group,

R¹ and R² independently from each other represent a C₁ - C₄- alkyl rest, a hydroxyethyl (CH₂CH₂OH) group, an acetoxyethyl group (CH₂CH₂OCOCH₃) group, hydroxy-isopropyl (CH₂-CHOH-CH₃) group, an acetoxy-isopropyl (CH₂-CHOCOCH₃) group, or R¹ and R² may together with the nitrogen atom to which they are bound, form a morpholine ring;

R³ is a C₁-C₄-alkyl rest,

R⁴ and R⁵ independently represent an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic rest or R⁴ and R⁵ may together with the nitrogen atom to which they are bond form a morpholine- or imidazole ring system,

M represents hydrogen, an alkali metal, an alkaline earth metal, an aluminum ion, an ammonium- or organic ammonium group, such as an ammonium group derived from alkylamines or alkanolamines, in particular amines comprising C₁ to C₄ alkyl and/or C₁ to C₄ alkanol groups,

x and y independently represent integers from 2-300.

In the solvent polymerization using an aqueous solvent, a water soluble polymerization initiator such as ammonium salts, alkali metal salts of a peroxy acid or hydrogen peroxide is used as the polymerization initiator.

Further, to control the molecular weight, a chain transfer agent such as alkali sulfite, hydrogen-sulfite, mercaptoethanol, thioglycolic acid or thioglyc-erol(3-mercapto-1,2-propanediol) may be used.

It is preferable that the inventive polymer has a number-average molecular weight of 1000 to 100000, still more preferably 1000 to 30000.

When the molecular weight is too large, the resulting copolymer will exhibit a poor dispersing effect, while, when it is too small, the resulting copolymer will exhibit not only poor dispersity but also a poor slump retaining effect. Moreover, a defined molar proportion of 1-5 to 1 of carboxylic-groups to methoxypolyalkyleneglykol ester side chains and methoxypolyalkyleneglycol amide side chains at the backbone of the copolymer is preferred.

The average molecular weight is determined by gel permeation chromatography using a set of defined polyalkyleneglycols as standard reference

Following a further aspect of the present invention the inventive copolymers are employed for preparing a cement-dispersing, set accelerating admixture having shrinkage-reducing and anticorrosive properties to steel. Hence, further to the invention, said admixture preferably contains at least one defoaming and/or at least one air-controlling agent.

Still a further aspect of the present invention is a mortar, concrete, cement or cementitious binder containing the modified acrylic polymer according to the present invention in an amount of 0.01 to 10% by weight of the binder, said mortar or concrete having a unit con-

tent of binder composed of cement or a mixture of cement and latent hydraulic or inert microscopic powder of 150 to 800 kg/m³, preferably of 250 to 650 kg/m³.

In a preferred embodiment, the cement is Portland cement, white cement, high alumina cement, and cement blends wherein the latent hydraulic or inert microscopic powder is fly ash, slag, natural pozzolane, silica fume, burnt oil shale, metakaolin or calcium carbonate.

The inventive admixture can be used in liquid form, e.g. by addition of water, in powder form and can be added before, during or after the grinding operation of the cement or the cementitious binder.

EXAMPLES

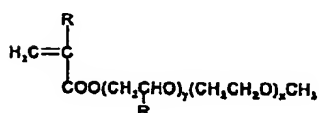
In the following, some copolymers of the present invention and cement dispersing admixtures comprising such polymers, the method for producing the same and the cement containing composition of the present invention are explained in more detail with the following examples E1 - E6 and comparative examples C1, C2, and C3. Moreover, for comparison, commercially available polymers C7, C8 and C9 are also used for the preparation and testing of flowing concrete (test example 1) and high-strength, self compacting concrete of low water-to-cement ratio (test examples 2 and 3).

In test examples 4-6 the corrosion inhibiting effect of the inventive polymers on mild steel and on reinforcing steel is demonstrated and compared to comparative examples.

However, it must be noted that all these examples are given for illustrative purposes only and are not supposed to limit the invention, as defined by the claims, appended hereto.

The following polyalkyleneglycol-based acrylic esters and -amides have been used in the examples described below (table 1):

Table 1

**Acrylic ester monomers:****Monomer 2-1:**

Methoxypolyoxyalkylene acrylate

x=22, y=0

Monomer 2-2:

Methoxypolyoxyalkylene (meth)acrylate

x=22, y=0

Monomer 2-3:

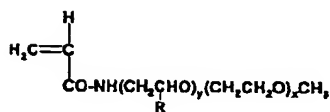
Methoxypolyoxyalkylene (meth)acrylate

x=44, y=0

Monomer 2-4:

Methoxypolyoxyalkylene(methacrylate

x=16, y=5

**Acrylamide-Monomers:****Monomer 3-1:**

Methoxypolyoxyalkylene acrylamide

x=11, y=0

Monomer 3-2:

Methoxypolyoxyalkylene acrylamide

x=18, y=3

Monomer 3-3:

Methoxypolyoxyalkylene acrylamide

x=32, y=10

Monomer 3-4:

Methoxypolyoxyalkylene acrylamide

x=6, y=29

Monomer 3-5:

Methoxypolyoxyalkylene acrylamide

x=16, y=5

Comparative Example C1 (Polymer C1)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N₂-inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1) 493 g (0.24 mol) of monomer 3-3, 82 g (0.04 mol) of monomer 3-4 and 6 g of 50%-sodium hydroxide in 180g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen perox-

ide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of $M_n = 9300$ g/mol was obtained.

Example E 1 (Polymer E1)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N_2 -inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 493 g (0.24 mol) of monomer 3-3, 82 g (0.04 mol) of monomer 3-4, 15 g (0.05 mol) dimethylaminoethyl acrylate and 6 g of 50%-sodium hydroxide in 180 g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of $M_n = 9900$ g/mol was obtained.

Comparative Example C2 (Polymer C2)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N_2 -inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72g (1mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 513.5 g (0.25 mol) of monomer 2-2, 50 g of polypropyleneglycol of MW 4000 and 6 g of 50%-sodium hydroxide in 180 g Water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water.

After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of M_n =10100 g/mol was obtained.

Example E2 (Polymer E2)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N_2 -inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 513.5 g of monomer 2-2, 59 g of polypropyleneglycol of MW 4000, 2.15 g (0.015 mol) of dimethylaminoethyl acrylate and 6 g of 50%-sodium hydroxide in 200 g

water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight M_n = 9900 g/mol was obtained.

Comparative Example C3 (PolymerC3)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N_2 -inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 685 g (0.65 mol) of monomer 2-1, 47 g (0.085 mol) of monomer 3-1, and 6g of 50%-sodium hydroxide in 250 g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of M_n = 11100 g/mol was obtained.

Example E3 (Polymer E3)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N₂-inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 685 g (0.65 mol) of monomer 2-1, 47 g (0.085 mol) of dimethylaminoethyl acrylate and 6 g of 50%-sodium hydroxide in 250 g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of $M_n=10700$ g/mol was obtained.

Comparative Example C4 (Polymer C4)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N₂-inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1) 516 g (0.49 mol) of monomer 2-1, 95 g (0.09 mol) of monomer 3-2 and 6g of 50%-sodium hydroxide in 200g Water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the

completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of $M_n=10200$ g/mol was obtained.

Example E4 (Polymer E4)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N_2 -inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 516 g (0.49 mol) of monomer 2-1, 95 g (0.09 mol) of monomer 3-2 and 2.86 g (0.02mol) of dimethylaminoethyl acrylate in 200g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight $M_n=9700$ g/mol was obtained.

Comparative Example C5 (Polymer C5)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N₂-inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1) 580 g (0.55 mol) of monomer 2-1, 28 g (0.12 mol) of N,N-dicyclohexyl acrylamide and 6 g of 50%-sodium hydroxide in 220 g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of $M_n=10300$ g/mol was obtained.

Example E5 (Polymer E5)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N₂-inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C. Then simultaneously were added in 60 minutes, a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 580 g (0.55 mol) of monomer 2-1, 2.86 g (0.02 mol) of dimethylaminoethyl acrylate and 6g of 50%-sodium hydroxide in 220 g water, b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4g ascorbic acid in 25 g water.

After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight of $M_n = 9500$ g/mol was obtained.

Example E6 (Polymer E6)

Into a 2 liter-glass reactor, equipped with a stirrer, reflux condenser, N_2 -inlet tube and automatic dosing mechanism, were placed 0.30 g of ferrous sulfate and 5 g of thioglycerol dissolved in 380 g water. The inside atmosphere of the flask was replaced with stirring by nitrogen gas and the solution heated to 60°C.

Then simultaneously were added in 60 minutes
a) an aqueous solution of 72 g (1 mol) of freshly distilled acrylic acid (monomer 1), 317 g (0.19 mol) of monomer 2-4,

317 g (0.19 mol) of monomer 3-5 and 2.15 g of of dimethylaminoethyl acrylate in 200g water,

b) a solution of 15 g of 35%-hydrogen peroxide and c) 4 g ascorbic acid in 25 g water. After the completion of the addition, in course of which the temperature raised to 75°C, the reaction system was maintained at that temperature for 15 minutes. Finally, the mixture was cooled to 25°C and 2 g of methoxy-polyoxyalkyleneamine of MW=2000 with a PO/EO mol. ratio of 29:6 were added. 35 g of 50%-sodium hydroxide were then added dropwise to adjust the pH-value to 5.0. Water was added to give a 40%-solution. A polymer of a number average molecular weight $M_n = 9900$ g/mol was obtained.

Comparative Example C6 (Polyacrylic acid)

SOKALAN PA 25 CL PN (BASF, Badische Anilin & Sodafabrik) a 50% aq. solution of a partially neutralized polyacrylic acid of weight-average molecular weight 4000 was used as a comparative dispersant for concrete.

Comparative Example C7 (Melamine polymer)

Melment F-10 (Süddeutsche Kalkstickstoffwerke, Trostberg, BRD), a commercial dispersing agent for hydraulic cement compositions, is the sodium salt of a sulfonated melamine formaldehyde polycondensate of molecular weight of about 15'000.

Comparative Example C8

MIGHTY-150 (KAO Corp., Tokyo), a commercial dispersing agent for hydraulic cement masses, is the sodium salt of a sulfonated naphthalene-formaldehyde polycondensate of average molecular weight of about 5'000-6'000.

TEST-EXAMPLES

These examples were performed to demonstrate the improved fluidizing effects of the inventive polymers on fresh concrete and their accelerating action on the development of the early(1d) compressive strengths. The inventive polymers E1 to E5, were tested as fluidizers in flowing concrete (test-example 1) and as admixtures to improve the flowability and slump life of high-strength concrete of low water-to-cement ratio and high binder(cement + silica-fume)content(test example 2).

Those comparative polymers(C1 to C8) described above were also tested and compared in this context.

Test-Example 1

Flowing concrete

Use of inventive polymers and comparative polymers for flowing concrete.

The consistency of freshly prepared concrete i.e. the mobility or viscosity, is the most important characteristic of workability. For measuring the consistency of concrete a "flow table spread" according to DIN 1048, part1 is used in industry.

Sometimes the "slump test" according to ASTM C143 is additionally used.

For purposes of this experiment the flow table spread was determined by placing concrete in an iron form on a two-part table (70 x 70 cm). By removing the form, a concrete body having a truncated cone shape is prepared. Then, the are of the table is lifted on one side for 4cm, and allowed to fall. This procedure is carried out 15 times, and the concrete spreads. The average diameter of the formed cake corresponds to the flow table spread.

For the slump test, three layers of concrete are put into a mold having a shape of a truncated cone and having certain dimensions, and compressed with 25 pushes of an iron bar. At the top, the concrete is stripped off evenly, then, the form is vertically removed. The concrete body will sink in by itself. The slump is measured by determining the vertical difference between the top of the mold and the displaced original center of the top surface of the test sample.

In order to compare the obtained test results and to bring them into a relation with the consistency, the freshly prepared concrete (see DIN 18555, Part2) may be divided into consistency ranges:

Table 2: Consistency Ranges of Freshly Prepared Concrete

<u>Denotation</u>	<u>Flow Table Spread (cm)</u>	<u>Slump (cm)</u>
K1= rigid	< 30	< 1
K2= semi-plastic	30 to 40	1 to 9
K3= plastic	41 to 50	10 to 15
K4= flowing concr.	> 50	> 15

Fluidizers are used when specific construction applications are necessary. Flowing concrete is used when high inserting rates (e.g., from 50 to 150 m³/hour) are required, or when the form and reinforcement of a construction part do not allow a compacting of the concrete by vibration.

Concretes having K2 or K3 consistencies may be prepared from a concrete of K1 consistency by adding fluidizers (also designated as superplasticizers) when increased mechanical strength at an equal remaining workability shall be obtained.

For a freshly prepared concrete, the fluidizing effect is dependent on the dosage of the superplasticizer. Usually, from 0.2 to 1.5% solid matter quantities (in dissolved form), referred to the weight of cement, are added.

To a high degree, the effect is also dependent on the chemical structure and the molecular weight of the polymer, which forms the basis of the fluidizer.

In order to demonstrate the increased effectiveness of the inventive copolymers, the flow behavior of concrete mixtures containing the copolymers E1 to E5 was measured according to DIN 1048, part 1, and ASTM C143. As a comparison, the polymers C-1 to C-8 were also tested with the same methods.

Table 3: Composition of the fresh concrete mixtures

<u>Components:</u>	<u>Quantity in kg</u>
Normal Portland Cement.Type1	7.5
Netstal filler (chalk filler)	1.5
Rhine sand "Epple" up to 1.2 mm.*	9.5
Rhine sand "Epple" 1.2 to 4.0 mm.*	8.0
Rhine sand "Epple" 4.0 to 8.0 mm.*	4.5
Mine gravel 8 to 16 mm.*	9.5
Mine gravel 16 to 32 mm.*	17.0
Total Water, including mixing water and water of the copolymer solution	3.45,
Copolymer(solid) or comparative polymer, used as fluidizer	0.04, dis- solved in the mixing water

* washed and dried

Preparation and handling of the concrete specimen

The cement and the aggregates were premixed for 15 seconds in a 50 liter forced circulation mixer for concrete. The mixing water, containing the fluidizer, was added slowly under stirring over 20 seconds. The batch was then mixed in a wet state for an additional 60 seconds. A part of the fresh concrete was then immediately filled into the mold for the determination of the flow table spread and the slump.

Immediately after measuring the flow table spread, test bodies having edges of 12 x 12 cm were prepared, and the compressive strength was measured after 1, 7, and 28 days in accordance with DIN 1048, Part 1. The determination of initial setting was carried out according to ASTM-C 403.

Additionally, the copolymers of the present invention were compared to the comparative polymers C-1 to C-3.

As mentioned above, the flow table spread and slump was measured immediately after mixing, and re-measured at 60 and 120 minutes after mixing. A mixing up of the concrete for five seconds was carried out before each new measurement.

Concrete test mixtures No 1 to 11 which were prepared under the same conditions, were then subjected to the above-described examination of flow table spread and slump depending on the time.

The results are summarized in Table 4. They show a high water reduction and a surprisingly long lasting constancy of the flow table spread and the slump of up to 120 minutes in test mixtures nos. 2, 4, 6, 8, 10, 11 containing the copolymers according to the invention. From a comparison of these mixtures with comparative mixtures nos. 1, 3, 5, 7 and 9 containing the alkanolamine-free polymers, it can be seen, that the comparative test mixtures show a strong retardation of the early strength development. Also, comparative mixtures no 12, 13 and 14 containing polyacrylic acid and melamine- and naphthalene polycondensate show a considerable stiffening tendency already 60 minutes after mixing.

Table 4 Time-dependent flow behavior and compressive strengths of flowing concrete of water-to-cement ratio W/C =0.46 using inventive and comparative polymers as fluidizers.

Test-Mix- ture No	Poly- mer exam- ple	Dosage in % of cement weight	Flow table spread /slump in cm, x minutes after mixing			Compressive strength in New- ton/mm ² y days after mixing			%Air con-tent after mix
			x=0	60	120	y=1	7	28	
1	C1	0.3	61/24	60/24	50/19	14.0	42.8	47.9	1.9
2	E1	0.3	59/22	57/21	51/17	20.4	43.3	48.5	2.0
3	C2	0.3	52/19	53/20	50/18	17.5	39.7	48.0	2.0
4	E2	0.3	50/18	52/19	49/19	23.2	44.3	46.0	1.8
5	C3	0.3	56/21	54/22	50/20	14.9	39.0	47.1	1.9
6	E3	0.3	55/20	54/21	52/19	20.4	42.3	50.2	1.6
7	C4	0.3	54/20	52/20	50/20	15.6	41.2	50.0	2.7
8	E4	0.3	60/22	60/24	53/20	22.3	44.5	50.2	1.8
9	C5	0.3	56/22	55/19	48/18	17.0	45.0	50.3	2.5
10	E5	0.3	61/20	60/25	52/20	20.5	42.0	49.8	1.8
11	E6	0.3	60/21	61/23	61/22	21.9	43.0	51.2	2.0
12	C6	0.3	30/0	-	-	-	22.4	45	2.8
13	C7	0.3	42/12	-	-	26.9	48.1	60.9	1.5
14	C8	0.3	45/14	33/1	-	21.0	43.5	50.0	1.9

The measurement of flowing properties of fresh mixtures of high flowing -high strength concrete of very low water-to-cement ratio(W/C) is described in the next test-example.

Test-Example 2

High flowing-high strength concrete.

High flowing-high strength concrete of very low water-to-cement ratio and very high content of binder(cement + silicafume) is increasingly demanded by the building- and construction industry. Preparation and testing are prescribed in Japanese Industrial Standards (JIS-A).

Preparation of the concrete mixtures

In a mixing ratio as shown in table 5, ordinary Portland cement, silica fume, fine aggregates and coarse aggregates (gravel) were sequentially placed inside a forced mixing-type mixer of 50 liters volume. The cement and the aggregates were premixed for 15 seconds, and then the mixing water, containing the fluidizer and 0.02 % (related to the weight of fluidizer) of a synthetic air detrainer, was added slowly under stirring over 20 seconds. The batch was then mixed in a wet state for 3 minutes. After mixing, the mixture was transferred to a mixing boat and retempering was conducted at a pre-determined number of times every 60 minutes and the slump flow and slump with the progression of time was measured for up to 120 minutes according to JIS-A 1101. The procedures specified in JIS-A 1123 and JIS-A 6204 were employed to measure air content and time-dependent compressive strengths.

Table 5: Concrete Mix Proportion for Self Compacting Concrete

W/B	S/A	Polymer-Dosage	UNIT CONTENT (kg/m ³)				
			W	C	SF	S	G
22%	39%	1.6%	165	675	75	600	950

Raw materials:

- W = Mixing water, including water of the added fluidizer.
 C = Cement: Normal Portland Type 1
 SF= Undensified Silicafume:, density:2.2-2.7, surface: 100,000-250,000 cm²/g
 S = Sand Eppl: 0-1.2mm, 300kg
 1.2-4mm, 300kg
 G = Gravel Eppl: 4-8mm, 280kg
 8-16mm 670kg

A = Aggregate: Sand + Gravel
B = Cement + Silicafume

Polymer-dosage: dosage (weight%) of solid polymer, contained in the fluidizer, in relation to the cement weight.

Results of the evaluation of the mixtures, containing inventive and comparative polymers, are shown in table 6.

Table 6: Time-dependent flow behavior and compressive strengths of Flowing concrete of water-to-cement ratio W/C=0.22, using inventive and comparative polymers as fluidizers.

Test-Mixture No	Polymer designation	Polymer dosage in %	Slump-flow in cm x minutes after mixing			Compressive strength in Newton/mm ² y days after mixing		% Air content after mixing
			x=0	60	120	y=1	28	
1	C1	1.6	51	58	60	11.7	97.9	2.1
2	E1	1.6	50	52	60	22.0	101.0	2.0
3	C2	1.6	51	55	59	13.7	102.0	2.4
4	E2	1.6	56	61	59	29.1	100.0	2.0
5	C3	1.6	54	53	51	8.8	103.4	1.9
6	E3	1.6	61	60	59	22.6	105.0	1.8
7	C4	1.6	60	61	60	14.6	100.0	2.1
8	E4	1.6	60	64	62	24.7	102.5	2.2
9	C5	1.6	54	58	60	16.0	101.1	2.4
10	E5	1.6	57	61	59	23.9	104.3	2.3
11	E6	1.6	60	62	62	24.0	105.0	2.4
12	C6	-	<35	-	-	-	63.9	8.4
13	C7	1.6	43	-	-	31.1	102.4	1.8
14	C8	1.6	48	-	-	19.3	93.2	3.8

It is evident from table 6, that the test mixtures 2,4,6,8 10and 11, containing the inventive, dimethylami-

noethyl acrylate-modified polymers, show an improved setting behavior and early-strength development as compared to comparative mixtures 1,3,5,7 and 9 which exhibit strong retardation of initial setting and early strengths whereas test mixtures 12, 13 and 14, which contain conventional polymers, show only poor flowability.

Test-Example 3

Corrosion inhibition of mild steel

The anticorrosive activity of the polymers was tested by the stacked steel test, as is known.

An aqueous solution containing 1.6% by weight of the polymers and having a water hardness of 177 ppm of calcium was prepared for use in the test.

Mild steel cylinders of 3.3 - 4.5 cm length and 2.5 cm in diameter were used as the test material. All surfaces except one end were coated with an epoxy coating.

The exposed test end of each slug was polished with a power grinding wheel, then was covered with about 1g of the 1.6%-polymer solution. The exposed end of the second steel slug was placed over the test end to spread the film and prevent evaporation. The stacked steel slugs were then placed in an equilibrated desiccator over water. Tests were carried out at 20°C.

Tap water of 177 ppm hardness was used as a control in each test.

The test results (table 7) showed, that solutions containing the inventive polymers even at low concentrations were non corrosive whereas none of the comparative polymers did develop an anticorrosive activity.

Table 7 Time-dependent corrosion of mild steel in water:
Inhibition by inventive polymers

Test No.	Polymer designation	Concentration of the aq. polymer solution	Period of examination [days]	Condition of steel after test
1	Control	-	1d	K
2	Control	-	7d	K-st
3	C1	1.6%	1d	Inh
4	C1	1.6%	7d	K
5	E1	1.6%	1d	Inh
6	E1	1.6%	7d	Inh
7	C2	1.6%	7d	K
8	E2	1.6%	7d	Inh
9	E3	1.6%	7d	Inh
10	C3	1.6%	1d	K
11	C4	1.6%	1d	K
12	E4	1.6%	7d	Inh
13	E4	1.6%	28d	Inh
14	E5	1.6%	7d	Inh
15	E6	1.6	7d	Inh
16	C5	1.6%	1d	K

K: Distinct traces of corrosion visible on the steel
K-st: Strong corrosion visible
Inh: No corrosion visible

Test-Example 4

Measurement of the anticorrosive effect of inventive polymers on mild steel in CaCl₂-solutions by cyclic voltammetry(CV)

In this example, the influence of the inventive, alkanolamine-modified corrosion inhibiting polymers in comparison to non modified polymers C1, C2 and C3 on mild steel specimens was investigated.

The examination was carried out by means of potentiodynamic polarization measurements, performed in aqueous, chloride containing solutions using a poten-

tiostat/galvanostat with scan option and a CAMEC II station.

Test conditions:

$U_{max} \pm 5V$, $v_u = 1-8350mV/min$
-working electrodes: polished steel plates
(mild steel ST37)
- $v = 10mV/s$
-concentration of inventive and comparative
polymers: 1.60% based on solids.

The test solution was neither stirred, nor degassed. The electrode was conditioned for one hour at $i = 0.0mA/cm^2$, then polarization was started.

Test period: 1 hour; $i_{max} = 0.5 mA/m^2 j_0$ and j_u depending on currents ($i_{max} = 30-50 mA$)

After a further conditioning at $i = 0.50 mA/cm^2$ for 30 minutes, the CV was performed in cathodic direction during 30 minutes.

As can be seen from the data in table 8, all inventive polymers perform substantially better than the comparative polymers as well as the control, showing higher positive values of both, the pitting- and the re-passivation potentials.

Table 8: Cyclic voltammetry at mild steel electrode in
saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$
+ 0.09M- $\text{Na}(\text{OH})$

Test No.	Polymer designation	Concentration of polymer in test solu- tion (%)	Pitting potential vs SCE Ø 3 scans (mV)	Repasivation po- tential vs SCE Ø 3 scans (mV)
1	Control	—	+275	-520
2	C1	1.6	+235	-575
3	E1	1.6	+1200	+990
4	C2	1.6	+375	-600
5	E2	1.6	+990	+720
6	C3	1.6	+405	-590
7	E3	1.6	+1180	+980
8	C4	1.6	+630	-410
9	E4	1.6	+1000	+720

Test-Example 5

In the following, the influence of inventive tert.-alkanolamines containing polymers on the shrinkage behavior of a mortar of high cement content is demonstrated by the measurement of the strain of $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ prisms fitted with an inserted neck.

Composition of the fresh mortar:

Portland cement type CEM I	42.5	0.750 kg
Sand 0-8 mm		3.150 kg
Water		0.350 kg
Inventive or comparative polymer		0.012 kg

The test specimen were initially stored for 24 hours at 20°C and 95% RH, subsequently, at 23°C and 50% RH.

Table 9: Effect of inventive, shrinkage compensating polymers on the strain of mortar prisms.

Test No.	Polymer Designation	Dosage of solid Polymer, calculated on cement weight (%)	Strain after 28 d
1	Control	1.6	-0.057
2	C1	1.6	-0.045
3	E1	1.6	-0.019
4	C2	1.6	-0.045
5	E2	1.6	-0.024
6	C3	1.6	-0.049
7	E3	1.6	-0.036
8	C4	1.6	-0.047
9	E4	1.6	-0.022
10	C5	1.6	-0.044
11	E5	1.6	-0.022

This example clearly demonstrates the shrinkage compensating effect of up to 50% of the inventive polymers on mortar pieces whereas comparative polymers show only poor reduction as compared to the control specimen.

While there are shown and described presently preferred embodiments of the invention, it is to be distinctly understood that the invention is not limited thereto but may be otherwise variously embodied and practiced within the scope of the following claims.

1. Abstract

A multipurpose cement dispersing, shrinkage compensating and anticorrosive polymer and an admixture comprising said polymer, which improve the workability and the early strength development of fresh concrete, are described.

Said polymer is an ester- and amid group-modified acrylic polymer, obtainable by aqueous solution radical copolymerization of (1) acrylic or methacrylic acid with (2) an acrylic or methacrylic methoxy-polyalkyleneglycolester monomer having 2 to 300 moles of an oxyalkylene group each having 2 to 3 carbon atoms,

(3) optionally an acrylic or methacrylic methoxy-polyalkyleneglycolamide monomer having 2 to 300 moles of an oxyalkylene group each having 2 to 3 carbon atoms,

(4) an acrylic or methacrylic ester of a tertiary aminoalkanol and

(5) optionally an acrylic amide of a primary or secondary aliphatic, cycloaliphatic or aromatic amine.

2. Representative Drawing

None